

**AQUEOUS COATING COMPOSITION****Publication number:** JP60255865**Publication date:** 1985-12-17**Inventor:** NOOMAN AASAA KUUMUBESU; PIITAA FURANSHISU  
NITSUKUSU; JIRIAN ANNE YANGU**Applicant:** ICI LTD**Classification:****- international:** C08F220/06; C08F220/12; C08F220/28; C08F226/06;  
C08F226/10; C09D4/02; C09D5/00; C09D5/20;  
C09D133/04; C09D133/06; C08F220/00; C08F226/00;  
C09D4/02; C09D5/00; C09D5/20; C09D133/04;  
C09D133/06; (IPC1-7): C08F220/06; C08F220/12;  
C08F220/28; C08F226/06; C08F226/10; C09D3/80**- European:** C09D5/00F; C09D133/06B2**Application number:** JP19850102819 19850516**Priority number(s):** GB19840012434 19840516**Also published as:**

EP0162611 (A2)

GB2158831 (A)

EP0162611 (A3)

CA1261525 (A)

EP0162611 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP60255865

Abstract of corresponding document: **EP0162611**

An aqueous composition which is suitable for producing a temporary protective coating upon a surface which is prone to deterioration or damage, particularly a bare metal surface, comprises an aqueous medium and, dissolved or dispersed therein in salt form, an addition polymer having a specified molecular weight and glass transition temperature which incorporates residues of one or more hydrophilic monomers and carries carboxyl groups equivalent to a specified acid value. The coating can be removed when desired by treatment with dilute aqueous alkali.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-255865

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月17日

C 09 D 3/80

6516-4J ※

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 水性の被覆組成物

⑯ 特 願 昭60-102819

⑰ 出 願 昭60(1985)5月16日

優先権主張 ⑱ 1984年5月16日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8412434

⑳ 発 明 者 ノーマン・アーサー・ イギリス国、パークシャー、スロウ、ウエクスハム・ロー  
クームベス ド(番地その他表示なし)㉑ 発 明 者 ビーター・フランシ イギリス国、パークシャー、スロウ、ウエクスハム・ロー  
ス・ニックス ド(番地その他表示なし)㉒ 出 願 人 インベリアル・ケミカ イギリス国、ロンドン、エス、ダブリュ、1、ビー、3・  
ル・インダストリー ジエイ・エフ、ミルバンク、インベリアル・ケミカル・ハ  
ズ・ビーエルシー ウス(番地その他表示なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水性の被覆組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 大気と直接暴露した時には劣化し易い表面又は摩耗により損傷を受け易い表面に施用するのに適当な水性の被覆組成物であつて、(I)水性液体媒質と(II)塩の形で水性液体媒質に溶解又は分散させた付加共重合体とを含有し、前記の付加共重合体は次の特性を有し即ち(a)3,000~15,000の範囲の重量平均分子量を有し；(b)-15℃~+40℃の範囲のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有し；(c)アクリルアミド及びその誘導体(但しアミドの窒素原子はO<sub>1-8</sub>アルキル基により置換されている)；ビニル・ピロリドン；ビニルピリジン；及び少くとも100の平均分子量のポリ(オキシエチレン)連鎖を含有する単量体から選んだ1つ以上の親水性共単量体から誘導された残基を2~20重量%含有し且つ(d)15~150mgKOH/gの酸価に相当のカルボキシル基を担持することを特徴とする水

性の被覆組成物。

2. 付加共重合体は有機液体中で共単量体類の溶液共重合により製造されしかも続いて塩基で処理され且つ水で希釈される特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 水性媒質(I)は付加共重合体用の水混和性補助溶剤を含有する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。

4. 水混和性の補助溶剤はアルカノール又はエチレングリコール又はプロピレングリコールのアルキルエーテルである特許請求の範囲第3項記載の組成物。

5. 前記の共重合体は5,000~14,000の範囲の分子量を有する特許請求の範囲第1項~第4項の何れかに記載の組成物。

6. 付加共重合体に存在するカルボキシル基は共単量体としてアクリル酸及び/又はメタクリル酸を用いることにより導入する特許請求の範囲第1項~第5項の何れかに記載の組成物。

7. 前記共重合体の酸価は100mgKOH/gより

大きくない特許請求の範囲第1項～第6項の何れかに記載の組成物。

8. 親水性の単量体残基は共単量体としてアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを用いることにより付加共重合体に導入する特許請求の範囲第1項～第7項の何れかに記載の組成物。

9. 付加共重合体の製造に、カルボキシ基含有共単量体の5～40重量%と、特定の親水性単量体残基又は該残基の前駆体を含有する共単量体の1～20%と別の1つ以上の共単量体の60～93%とを用いる特許請求の範囲第1項～第8項の何れかに記載の組成物。

10. 前記共重合体中に3～15重量%のアクリルアミド(メタクリルアミド)残基が存在する特許請求の範囲第8項記載の組成物。

11. 5～25重量%の固形分含量を有する特許請求の範囲第1項～第10項の何れかに記載の組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は様々な表面に対して、特に大気と直接

に接触している時には劣化し易い表面又は例えば摩擦により損傷を受け易い表面に対して一時的なアルカリ可溶性の被覆層を与えるのに有用である水性被覆組成物に関する。

アルカリ可溶性の重合体、特にカルボキシル基含有付加重合体は様々な表面に対して一時的な保護被覆層として有用であることは知られている。これらの重合体は例えば吹付により水性乳濁液から又は非水性溶液から表面に施用され、得られる被覆層は水性アルカリ例えば慣用組成のアルカリ清浄化用溶液で処理することにより次第に除去できる。かかる重合体の1つの特定の使用法は研磨粒子等の作用から塗装表面に対して一時的な保護を与えることに在る。一時的な被覆層は、それをもはや必要としない時は付着している汚染物と一緒に水性アルカリで除去できしきも必要ならば該被覆層の代りに次いでその将来の使用に適当な新たな被覆層を代用できる。

多数の表面は例えば湿つた状態により、大気に直接暴露している時には劣化し易い。これらの表

面は例えば仕上げ製品の表面であるか又は製造の中間段階即ち半仕上げ段階にある製品であつて劣化を防止するのに永久的な被覆層を施用するのは適当でない製品の表面であり得る。劣化し易い代表的な表面は、鋼及び亜鉛メッキ鋼板の如き鉄質金属、銅及びアルミニウム(塗装済み又は未塗装)よりなる表面である。劣化は例えば金属表面の酸化例えば鉄質表面の錆発生又はアルミニウム表面上の酸化物質の形成あるいは塗装済み表面の大気中での屋外暴露によるものであり得る。塗装した又は研磨した表面はまた例えば製造の中間段階で摩擦により損傷を受けることがある。

劣化又は摩擦による損傷を防止するためにこれらの表面に施用される代表的な物質には、油、グリース、ロウ及び溶液型ラッカーがある。油、ロウ等の代りに用いられしきも油、ロウ等の性能を向上させる可能な候補として前述した一般型式のアルカリ可溶性重合体の有用性を検査する際に、選定した群の付加重合体を用いて特に良好な場合のとれた特性を有する一時的な被覆組成物を与え

得ることを本発明者は見出した。これらの特性には例えば鉄質表面上での乾燥時の短時間の錆発生(flash-rusting)がないこと、大気に少くとも4週間屋外暴露の期間後に水性アルカリ組成物(リムーバー)での除去の容易性、屋外暴露中の汚れの固着が少なくこと及び被覆層に対する損傷なしに被覆済み物品を取扱い且つ堆積する容易性がある。前記の重合体は被覆済み表面を検査し得る透明な被覆層を生成することもできるが、これらの被覆層は確認目的のため着色することもできる。

本発明によると、大気に直接暴露した時には劣化し易い表面又は摩擦により損傷を受け易い表面に施用するのに適当な水性の被覆組成物であつて、(1)水性液体媒質と(2)塊の形で水性液体媒質に溶解又は分散させた付加重合体とを含有し、前記の付加重合体は次の特性を有し即ち(a)3,000～15,000の範囲の重量平均分子量を有し、(b)-15℃～+40℃の範囲のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有し、(c)アクリルアミド及びその誘導体(但しアミドの窒素原子はO<sub>1</sub>～8 アルキル基により置換されてい

る)：ビニル・ピロリドン；ビニルピリジン；及び少くとも100の平均分子量のポリ(オキシエチレン)連鎖を含有する単量体から選んだ1つ以上の親水性共単量体から誘導された残基を1~10重量%含有し且つ(d)25~150gKOH/gの酸価に当量のカルボキシル基を担持することを特徴とする水性の被覆組成物が提供される。

前記の付加重合体は有機液体中で共単量体類の溶液共重合により製造されしかも次後に塩基で処理され且つ水で希釈された共重合体であるのが好ましい。

前記の共重合体は真の溶液、コロイド溶液又は粒子の分散物の形で水性媒質中に存在し得るが、何れの場合でも付加重合体中のカルボキシル基の少くとも若干は塩基例えばアンモニア及び/又は1つ以上のアミンにより中和されている。大部分の場合には、混濁物は別として付加重合体は溶解していると思われる。

本発明の別の要旨によると、大気に直接暴露すると劣化し易い表面又は摩擦により損傷を受け易

い表面に前記の被覆組成物を施用し且つ存在する揮発性物質を気化させることから成る、前記の表面に一時的な保護を与える方法が提供される。

本発明のなお別の要旨によると、大気に直接暴露すると劣化し易い表面又は摩擦により損傷を受け易い表面を有する物品であつて該表面が前記の被覆組成物から誘導されたアルカリ可溶性の一時的な被覆層を有する物品を提供するものである。

被覆組成物の水性媒質(I)は付加重合体用の水混和性補助溶剤を含有するのが好ましく例えばアルコール又はエチレングリコール又はプロピレングリコールのアルキルエーテルを含有するのが好ましい。適当な水混和性の補助溶剤にはn-プロパノール、イソプロパノール、n-1 sec-及びイソブタノール、エチレングリコールモノメタールエーテル、プロピレングリコールモノメタールエーテル及びジプロピレングリコールモノメタールエーテルがある。

適当な水性液体媒質を選択するに当つて、表面に被覆組成物を施用した後望ましい液体媒質の

揮発速度：例えば吹付塗装又は刷毛塗りによる前記表面への施用方法；液体媒質中の付加重合体の溶解度及び/又は安定度；液体媒質の可燃性及び前記表面の性質により指令される何らかの要件例えば前記表面上にある油を溶解する必要性の如き多数の因子を考慮するのが必要である。水に非混和性の溶剤が少量存在しても良い。

被覆組成物の水性媒質の少くとも一部として付加重合体をその中で製造した有機溶剤を含有させるのが都合良いことが多い。しかしながら、或る場合には、この溶剤の若干又け全部を除去し、付加重合体を別の連続媒質例えばより揮発性の媒質又は異なる極性を有する媒質に溶解又は分散させるのが好ましくあり得る。

前記の付加重合体(II)はアゾジイソブタロニトリルの如きフリーラジカル開始剤を用いて常法により重合可能なエチレン系不飽和単量体から製造されしかも好ましくは水と他の所望溶剤との両方に混和性である有機溶剤、例えばイソプロパノール、sec-ブタノール、エチレングリコールモノブタ

ルエーテル又はプロピレングリコールモノメタールエーテルに溶解して製造される。特定の単量体が重合媒質として用いべき有機溶剤に可溶性でない時には、該単量体を該有機溶剤と混和性の別の溶剤に溶解させ得る。例えば、アクリルアミド(メタクリルアミド)を最小量の水に溶解させてから重合場所に添加し得る。付加重合体の分子量は例えばチオグリコール酸の如き連鎖停止剤を用いて常法により調整し得る。

前記の分子量は3,000~14,000の範囲にあるのが好ましい。

付加重合体に存在するカルボキシル基は共単量体としてアクリル酸及び/又はメタクリル酸を用いることにより導入するのが好ましいが、他のカルボキシル基含有又はカルボキシル基生成単量体例えば無水マレイン酸をも用い得る。酸価は100gKOH/gより大きくないのが好ましい。

塩基での処理により水性組成物の望ましくない機械化を生起しないのは低分子量の共重合体を用いた利点である。

付加重合体の中和の程度は意図した特定の用途に応じて変化する。さらつとした感触 (touch-dry) の被覆層即ち耐水性の被覆層を迅速に得るのが望ましい時には、過度に揮発性の塩基を用いることが必要である。

前記付加重合体の親水性共単量体残基は、既成の付加重合体の後改良により例えば特定の残基を生成するのに転化し得る単量体残基の前駆体を含有する重合体の後改良により得ることができる。しかしながら、親水性の単量体残基は慣用の重合法により重合体中に導入するのが好ましい。例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン及びビニルピリジンの単量体残基はこれらの化合物を共単量体として用いることにより直接導入できる。ポリ(オキシエチレン)連鎖は分子中にかゝる連鎖を含有する共単量体例えばメトキシポリ(エチレングリコール)アクリレート(メタクリレート)を用いることによりあるいは例えばポリエチレングリコールと反応性の基を既成の重合体上で後反応させることにより導入できる。

3~15重量%のアクリルアミド(メタクリルアミド)残基が存在しているのが好ましい。

被覆物質のガラス転移温度( $T_g$ )は、相異なる結果を生起する種々の実験技術を用いると推定の困難さを呈することが多いパラメーターである。 $T_g$ は存在する共単量体及びそれらの割合に関して重合体の組成の主たる関数であるけれども、分子量の如き他の因子が役割を果たし得る。本発明の目的には、 $T_g$ 値は「ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)」(Interscience社)に提示された式即ち

$$\frac{100}{T_g(\text{共重合体})} = \frac{\text{単量体A(\%)}}{T_g(\text{ホモ重合体A})} + \frac{\text{単量体B(\%)}}{T_g(\text{ホモ重合体B})} + \text{等}$$

を用いることにより誘導された値である。個々のホモ重合体の $T_g$ 値についてはこの出所文献で与えた値に頼り、誘導した計算値は本明細書による $T_g$ の定義を成す。

本発明の被覆組成物は3~15重量%の範囲の固形分含量を有するのが好ましい。該組成物はま

付加重合体は少くとも3重量%の親水性共単量体残基を包含してなるのが好ましい。

前記の付加重合体中の特に好ましい親水性の共単量体残基はアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドの共単量体残基である。何故ならばこれらの残基を含有する本発明の重合体は劣化し易い表面特に錆び易い鉄質表面に一時的に被覆層として最良に均合のとれた特性を与えるからである。

カルボキシル基を含有せずしかも特定の親水性残基を包含しない共単量体を更に、付加重合体の製造に用い得る。かかる共単量体には、アクリル酸(メタクリル酸)のアルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート又はブチルアクリレート及び芳香族単量体例えばスチレン又はビニルトルエンがある。

前記の付加重合体の製造に当つては、3~20重量%のカルボキシル基含有共単量体と2~20%の特定の親水性単量体残基又は該残基の前駆体を含有する共単量体と60~93%の他の1つ以上の共単量体とを用いるのが好ましい。

たそれらの性能及び応用範囲を一層改良する或る添加剤例えば錆止め添加剤、流れ助剤及び染料又は顔料をも含有し得る。

施用法は慣用であり例えば吹付、刷毛塗り又は浸漬法により行なう。得られた被覆層の厚さは10~20 $\mu$ の範囲にあるのが好ましいが、特に耐蝕性の基材についてはより薄い被覆層を用い得る。

本発明の被覆組成物により提供される被覆層が水性アルカリでの処理例えば水に溶かした苛性アルカリの1~2%溶液での処理により表面から特に裸の金属表面から容易に除去されるのは、被覆組成物で用いる本発明の選択した付加重合体の重要な利点である。裸の金属物品を硫酸塩処理の如き金属の予備処理法にかける前に裸の金属物品を清浄化するのに通常用いられる如きアルカリ性の溶液により被覆層を除去し得るのは特定の利点である。かかる物品はアルカリ処理により除去せねばならない耐蝕油層又は耐蝕ロウ層を担持することが多い。それ故本発明はまた例えば硫酸塩処理

により処理すべき金属物品は前記した型式の被覆層を担持し該物品を水性アルカリ処理にかけてから該金属を予備処理剤と反応させることから成る金属予備処理の改良法を提供する。

本発明を次の実施例により説明するが、実施例中の部及びものは重量部及び重量％である。

#### 実施例1

本実施例は有機溶剤溶液中で共単量体としてメタクリルアミドを含有する共重合体であつて本発明により用いるのに適当な共重合体の製造と；該共重合体からの水溶液の製造と；本発明による溶液の使用とを記載する。

(a) アジジイソブチロニトリル(375g)を、単量体類即ちメタクリル酸(2625g)、ブチルアクリレート(3375g)、メタクリル酸(750g)及びメタクリルアミド(750g)とイソプロパノール(350g)との混合物に溶解させ、該混合物を反応混合物が80℃に維持されるように窒素下に且つ遠流下に加熱しつつしてあるイソプロパノール(150g)に3時間の期間に亘つて添加する。添加

が完了した後生成物を更に1時間80℃に維持し、その際アジジイソブチロニトリル(75g)を添加し、生成物を80℃に1時間更に維持する。

最終生成物である、重量組成メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸/メタクリルアミド=35/45/10/10の共重合体は60.5重量％の固形分含量(120℃で1時間加熱することにより測定した)と63.8%KOH/9の酸価とを有する。該重合体の計算したT<sub>g</sub>は22℃であり分子重(気相クロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均)は9,324である。

(b) 前記で製造した如き、イソプロパノールに溶かした共重合体の溶液33部を2部のアンモニア(比重0.880)で処理し、アンモニアの量は存在するカルボキシル基の中和を完了するのに当量である。該混合物を透明となるまで攪拌し、次いで65部の脱塩水を添加して9.3のpHを有する20%固形分含量の共重合体のわずかに混濁した溶液を得る。

(c) 70 psiの入口圧力を有する慣用の空気供

給スプレーガンを用いて二回通しにより15cm×10cmの寸法の脱脂した裸の鋼板に対して(b)で製造した共重合体の溶液を吹付塗装する。触乾性被覆フィルムが21℃で10分以内に形成され、短時間の乾燥後の状態はない。最終的な塗膜の厚みは17μである。

一夜貯蔵した後被覆済みの鋼板を南面の平坦な屋根の上で屋外暴露する。南イングランドの夏の条件で4週間暴露した後には鋼板は殆んど腐食を示さず被覆フィルムは無視し得る程に少ない汚れの付着を示した。室温で2分間アルカリ性のリムーバーと接触させた後には被覆フィルムは容易に除去される。該リムーバーの組成は水酸化ナトリウム(1部)、ロープタノール(2部)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(1部)、界面活性剤(0.1部)及び脱イオン水(60部)である。

(d) 前記(b)で製造した共重合体の溶液をまた、(c)に記載した方法により但し光沢のある塗料仕上塗で前もつて被覆しておいた金属板に吹付塗装す

る。次いで該金属板を3ヶ月の期間南面の水平面に対し45°でアメリカのフロリダの工業用試験場所で暴露する。次いで共重合体の被覆層は汚れの付着を殆んど示さず良好な光沢を有する。(c)に記載したアルカリ性リムーバーで室温で5分間接触させた後には被覆層は塗料の仕上塗から容易に除去される。塗料の仕上塗はをきわめて光沢があり艶消し又は劣化の徴候を示さなかつた。

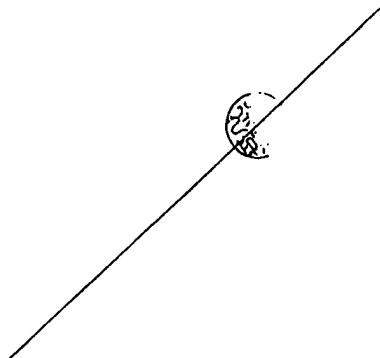
#### 実施例2

本実施例は有機溶剤(実施例1で用いたのとは別種)中で、共単量体としてアクリルアミドを含有し且つ本発明により用いるのに適当な共重合体の製造と；該共重合体から水溶液の製造と本発明による溶液の使用とを記載する。

(a) アジジイソブチロニトリル(90g)を、メチルメタクリレート(414g)とブチルアクリレート(1046g)とメタクリル酸(180g)とアクリルアミド(180g)とを含有する単量体類の混合物に溶解させ、遠流下(120℃)に加熱しつつあるプロピレングリコールモノメチルエーテル(「ダウ

アノール (Dowanol) PM」]として市販されて入手し得る) (109.1g) に対して前記の混合物を3時間の期間に亘つて徐々に添加する。反応混合物を120℃に維持し、単量体の添加が完了してから1時間後に別量のアソジソブチロニトリル (18g) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (54g) とを前記混合物に添加する。

次いで得られる生成物を更に1時間還流温度に維持する。



瓶内で一夜貯蔵した後、被覆済みの銅板を南イングランドの冬季条件下に4週間南に向けて屋外暴露する。この期間の終了時には銅板上に錆の斑点発生は殆んど見られず、該被覆層は実施例1(c)のそれと同様な組成のアルカリ性リムーバーで容易に除去される。

#### 実施例3

本実施例は、共単量体として10%の代りにわずかな量のみのメタクリルアミドが存在している以外は実施例1のそれと同様な共重合体の本発明による製造及び使用を記載する。

(a) 実施例1の方法により本実施例で製造した共重合体はメチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸/メタクリルアミド=25/60/10/5の重量組成を有し、イソプロパノールに溶かした58.2%の固形分含量の溶液である。該共重合体の計算した $T_g$ は-4.6℃であり分子量 (GPCにより測定した重量平均) は10917である。

(b) 前記の(a)で製造した重合体溶液36.1部を2

最終生成物である、メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸/メタクリルアミド=23/57/10/10の重量組成の共重合体は60%の固形分含量と65mg KOH/gの酸価とを有する。該重合体の計算した $T_g$ は-0.5℃であり分子量 (GPCにより測定した重量平均) は約10,000である。

(b) 前記で製造した如きプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶かした共重合体の溶液36.3部を2部のアンモニア (比重0.880) で処理し、アンモニアの量は存在するカルボキシ基の完全な中和に当量である。該混合物を透明となるまで攪拌し、次いで61.7部の脱塩水を添加して9.5のpHを有する固形分含量22%のわずかに混濁した溶液を得る。

(c) 実施例1(c)の方法により、(b)で製造した水溶液を1.5cm×10cmの寸法の脱脂した裸の銅板に吹付塗装する。被覆層のフィルムは20℃で15分後には触乾性であり短時間の錆発生を有しない。最終的な乾燥フィルムは厚さ20ミクロンである。

部のアンモニア (比重0.880) で処理する。該混合物を透明となるまで攪拌し、次いで61.9部の脱塩水を攪拌しながら添加して9.05のpHを有する固形分21%のわずかに混濁した溶液を得る。

(c) 実施例1(c)に記載した如く吹付により前記の(b)で製造した水溶液を裸の銅板に施用する。製造した被覆層のフィルムは20℃で10分後には触乾性であり短期の錆発生は見られなかつた。

瓶内で一夜貯蔵した後、銅板を南イングランドの冬季条件下に3ヶ月間南に向けて屋外暴露した。この期間後では被覆層は錆の斑点発生が殆んど見られず実施例1(c)に記載したアルカリ性のリムーバーを用いて容易に除去された。

#### 実施例4

本実施例は、共重合体のアクリルアミドの代りに分子量350のメキシポリ (オキシエチレン) 部分を包含する共単量体の5%を用い酸含量を半分とした以外は実施例2で用いたのと同様な方法により製造した共重合体及びその使用を記載する。

(a) 実施例2の方法により本実施例で製造した共

重合体はメチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸/メトキシポリエチレングリコールメタクリレート=53/37/3/5の重量組成を有し、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶かした67.8%の固形分の溶液である。該共重合体の酸価は37.1 mg KOH/gであり、該重合体の計算した $T_g$ は16℃であり、これの重量平均分子量は8,172である。

(b) 前記の(a)からの重合体溶液34.3部を1部のアンモニア(比重0.880)で処理し64.7部の脱塩水を添加して20.7%の固形分と8.8のpHとを有する混濁溶液を得る。

(c) 前記の(b)で製造した水溶液を実施例1に記載した如く裸の銅板に吹付塗装して12μの乾燥塗膜厚を得る。夏季の気候条件に2ヶ月暴露した後には銅の腐食は殆んど見られず塗膜は実施例1に記載したアルカリ性リムーバと2分間接触させた後には容易に除去された。

(d) 熱可塑性のアクリル塗料の仕上塗を前もって施用しておいたパネルに前記の(b)で製造した溶剤

水溶液を吹付施用し、該パネル上に被覆層のフィルム(塗膜)を形成する。室内で一晩貯蔵した後には被覆したパネルを夏-秋-冬の期間南イングランドの気候条件に8ヶ月間暴露した。塗膜は艶消しとなるが汚れの付着を殆んど有せず完全なまゝである。塗膜は実施例1に記載したアルカリ性のリムーバを用いて容易に除去される。塗料の仕上塗は表面に欠陥の形跡を有せず優れた光沢を保持した。

#### 比較例

本例は前記した親水性共単量体の不在下では付加共重合体(II)は前記の実施例で証明した有利な特性を被覆組成物に付与しないことを示す。

(a) 実施例1の方法によりイソプロパノールに溶かした溶液としてメチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸=46/44/10の重量組成の共重合体を製造する。固形分含量は61.78%であり、該共重合体は65 mg KOH/gの酸価と17.1℃の計算した $T_g$ と14,900の重量平均分子量とを有する。

(b) 前記(a)からの重合体溶液33.2部を8.7部の5%アンモニア水溶液及び58.1部の脱塩水で処理する。わずかに混濁した溶液は20.5%の固形分含量と9.3のpHとを有する。

(c) 前記(b)からの水溶液を脱脂した裸の銅板に吹付施用して厚さ15μの被覆層を得る。

室内で一晩貯蔵した後、銅板を南イングランドの晩夏の気候条件に1ヶ月間暴露した。この期間後に銅板上に許容できない程に散乱した銅の斑点発生が見られた。実施例1のアルカリ性リムーバを用いて、銅板から塗膜を除去するのは2分間の接触時間後でも不完全であり、重合体被覆層の残渣が存在している。

#### 実施例5

本実施例は、親水性の共単量体メタクリルアミドの代わりにビニルピロリドンを用いし、メチルメタクリレートとブチルアクリレートとの比率を調節して-5℃の計算した $T_g$ を与える以外は実施例3で用いたのと同様な方法により製造した共重合体製造及びその使用を記載する。

(a) 実施例3の方法により本実施例で製造した共重合体はメチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸/ビニルピロリドン=27.8/57.2/10/5の重量組成を有し、イソプロパノールに溶かした55.2%の固形分含量溶液である。該共重合体の計算した $T_g$ は-5℃である。

(b) 前記の(a)で製造した重合体溶液36.2部を1.8部のアンモニア(比重0.88)で処理する。該混合物を透明となるまで攪拌し、次いで6.2部の脱塩水を攪拌しながら添加して9.2のpHを有する20%固形分のわずかに混濁した溶液を得る。

(c) 前記の(b)で製造した水溶液を実施例1(c)に記載した如く吹付により裸の銅板に施用する。製造した塗膜は20℃で10分後には触乾性であり短期の錆発生はない。塗膜の厚さは11.6~13μ(パーマスコプ(Permascope)により測定した)である。

室内で一晩貯蔵した後、銅板を南イングランドの秋季条件に1ヶ月間南面にして屋外暴露する。被覆層はこの期間後には銅の斑点発生が殆んど



(c) 実施例 / (c) に記載した如く吹付に より前記の (b) で製造した水溶液を裸の銅板に施用する。製造した塗膜は 20℃ で 10 分後には触乾性であり短期の熱発生は見られなかつた。塗膜の厚さは 14.5 ~ 15.5 μ (パーマスコープにより測定) である。

室内で一夜貯蔵した後鋼板を剛イングランドの冬季条件で3ヶ月間両面に於て屋外暴露した。

被覆層はこの期間後でも齧の斑点発生は殆んど見られず、実施例(c)に記載したアルカリ性のリムーバーを用いて、1分間の接触時間後には容易に除去された。

(b) 前記の(a)で製造した重合体の溶液34.5部を1.8部のアンモニア(比重0.88)で処理する。該混合物を透明となるまで攪拌し、次いで63.7部の脱塩水を攪拌しながら添加して9.5のHを有す

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
// C 08 F 220/06		8319-4 J
220/12	1 0 2	8319-4 J
220/28	1 0 1	8319-4 J
226/06	1 0 1	8319-4 J
226/10		8319-4 J

-534-